

Univerzita Karlova
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Geologie

Studijní obor: Geologie



Andrea Danelová

**Statistické zhodnocení velikostí dynamicky rekrytalizovaných křemených zrn ve
vztahu k podmínkám deformace**

Statistical evaluation of the grain sizes of dynamically recrystallized quartz grains
in relation to the conditions of deformation

Bakalářská práce

Školitel: doc. RNDr. Petr Jeřábek, Ph.D.

Praha, 2019

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracovala samostatně za pomoci svého školitele a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze, 9.1. 2019

.....

Andrea Danelová

Pod'akovanie:

Týmto by som chcela poďakovať školiteľovi doc. RNDr. Petru Jeřábkoví, Ph.D. za starostlivé vedenie pri vypracovaní tejto práce, za ochotu k mnohým konzultáciám a priateľskému prístupu. Taktiež ďakujem Mgr. Václavovi Špillarovi, Ph.D. za vypracovanie skriptu k tvorbe CSD a cenným radám. Nakoniec patrí vďaka blízkej rodine za trpezlivosť a podporu.

OBSAH

Úvod.....	5
1 Plastická deformácia hornín.....	6
1.1 Deformačné mechanizmy.....	7
1.2 Defekty v kryštálovej mriežke.....	7
1.3 Deformačné zotavenie (<i>recovery</i>) a dynamická rekryštalizácia.....	10
2 Mechanizmy dynamickej rekryštalizácie.....	11
2.1 Bulging.....	11
2.2 Rotácia subzrn.....	12
2.3 Migrácia hraníc zrn.....	12
3 Piezometria.....	13
3.1 Piezometria veľkosti rekryštalizovaných zrn.....	14
3.2 Prehľad piezometrov pre kremeň.....	14
4 Distribúcia veľkosti rekryštalizovaných zrn.....	15
4.1 Štatistické parametre CSD.....	16
5 Zhodnotenie veľkostí dynamicky rekryštalizovaných kremenných zrn z experimentálnych dát metódou CSD.....	17
5.1 Charakteristika študovaných vzoriek.....	18
5.2 Postup spracovania dát k analýze CSD.....	20
5.2.1 R skript.....	21
5.2.2 Výpočty a parametre CSD.....	21
5.2.3 Korelácia parametrov CSD a fyzikálnych parametrov experimentu.....	24
5.3 Piezometrické rovnice.....	25
6 Diskusia a záver.....	27
Použitá literatúra.....	34
Prílohy.....	37

Abstrakt

Metoda distribuce velikostí zrn (CSD, z angl. *crystal size distribution*) poskytuje základní vhled do průběhu krystalizace v systému a používá se zejména k vyhodnocení podmínek krystalizace magmatických hornin. Tato metoda však zatím nebyla použita k analýze populace rekrystalizovaných zrn během dynamické rekrystalizace. Velikost dynamicky rekrystalizovaných zrn je zároveň jeden z nejpoužívanějších ukazatelů tokového napětí během deformace horniny na základě tzv. piezometrického vztahu mezi velikostí zrna a napětím. Aplikace metody CSD na populaci rekrystalizovaných zrn by proto mohla být užitečná pro charakteristiku procesu dynamické rekrystalizace. Zároveň tato metoda umožňuje jednoznačnou identifikaci populace rekrystalizovaných zrn na základě statistického zhodnocení celé distribuce, čímž se liší od dříve používané identifikace na základě opticky pozorovaných mikrostruktur. Teoretická část práce se věnuje popisu plastické deformace hornin, mechanismům dynamické rekrystalizace a jak se mikrostruktury vznikající při rekrystalizaci vážou k piezometrii. Praktická část popisuje analýzu na základě metody CSD aplikovanou na data vzorků kvarcitu převzatých ze studií Stipp a Tullis (2003) a Stipp et al. (2006). Parametry CSD vycházející z této analýzy byly následně použity k jejich korelaci vůči deformačním podmínkám a k vyjádření nových piezometrických vztahů. Použitím metody CSD také vyplynulo, že oproti pozorování Stipp et al. (2006) se populace rekrystalizovaných zrn posouvá k vyšším hodnotám průměru zrna.

Abstract

Crystal size distribution (CSD) method provides a basic insight into the crystallization process of the geologic system and is commonly used to evaluate the conditions of crystallization in magmatic rocks. However, this method has not yet been used for the analysis of the population of recrystallized grains during dynamic recrystallization. Dynamically recrystallized grain size is one of the most widely used indicators of the flow stress during the rock deformation known as piezometric relationship between the grain size and flow stress. Therefore, the application of the CSD method for the population of recrystallized grains could be useful for the characterization of the process of dynamic recrystallization. Further, this method allows precise identification of the recrystallized population on the basis of statistical analyses of the entire distribution, rather than identifying the recrystallized population by optical observation of microstructures. The theoretical part of this thesis presents description of plastic deformation in rocks, mechanisms of dynamic recrystallization, and how are the microstructures resulting from this recrystallization related to piezometry. The practical part describes the analyses of the application of CSD method to the data of the deformed quartzite samples from works of Stipp and Tullis (2003) and Stipp et al. (2006). The resulting CSD parameters were used for correlations with the defined deformation conditions and for the determination of the new grain size piezometer for quartz. Another result of using CSD method was a shift in recrystallized grains diameter to higher values, as opposed to the observation of Stipp et al. (2006).

Úvod

Pri dynamickej rekryštalizácii metamorfovaných hornín je pozorovaný vzťah medzi veľkosťou zŕn a podmienkami, za ktorých bola hornina deformovaná, ktorými sú napätie, rýchlosť deformácie a teplota. Ktoré z týchto parametrov a akým spôsobom presne ovplyvňujú veľkosti zŕn pri rekryštalizácii, je stále predmetom štúdia. Najčastejšie sa ako indikátor veľkosti zŕn používa tokové napätie, avšak piezometrický vzťah sa stále hľadá.

Táto práca sa venuje analýze vzťahu medzi deformačnými podmienkami a veľkosťou zŕn rekryštalizovanej populácie pomocou metódy distribúcie veľkosti zŕn (CSD, z angl. *crystal size distribution*). Vychádza z dát štúdií Stippa a Tullisovej (2003) a Stipp et al. (2006), v ktorých boli vzorky kvarcitu experimentálne deformované a následne bol z kvadratickeho priemeru veľkostí rekryštalizovaných zŕn definovaný piezometrický vzťah. V tejto práci sa k analýze CSD a hľadaniu piezometrického vzťahu používajú štatistické parametre celej populácie rekryštalizovaných zŕn.

Prvé kapitoly popisujú proces plastickej deformácie, konkrétne pohyb dislokácii v kryštálovej mriežke pri dynamickej rekryštalizácii a jej mechanizmom. Ďalej je predstavená piezometria veľkosti zŕn ako nástroj určovania diferenciálneho napätia v histórii horniny a metóda CSD. V piatej kapitole je prezentovaná vlastná analýza distribúcie veľkosti zŕn z experimentálnych dát prevzatých z vyššie spomínaných štúdií, metodika práce a piezometrické vzťahy, ktoré z tejto analýzy vyplynuli.

1 Plastická deformácia hornín

Spôsob, akým sú horniny deformované, je výsledkom kombinácie niekoľkých faktorov. Patrí medzi nich tlak, teplota, zloženie horniny, tlak fluid a rýchlosť deformácie. V horninách môžu nastať tri typy deformácie - elastická (dočasná a vratná), plastická a krehká (permanentná a nevratná). Plastická a krehká deformácia nastáva po prekročení prahu pevnosti horniny. Obecne krehké deformácie poukazujú na deformáciu horniny v oblastiach nižších teplôt a tlakov, čiže bližšie k povrchu Zeme. Naopak, vo väčších hĺbkach, teda vyšších teplotách a tlakoch, sa horniny deformujú plasticky.

1.1 Deformačné mechanizmy

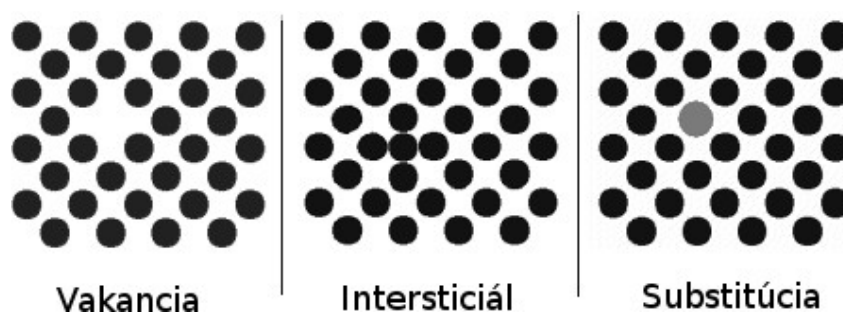
Deformačné mikroštruktúry sú veľmi dobrým indikátorom podmienok, za akých sa hornina deformovala. Kryštály reagujú na pôsobenie napätia krehkou alebo plastickou deformáciou v závislosti na viacerých faktoroch. Najvýraznejšie však sú zmeny diferenciálneho napätia a teploty (Barker, 1998). Deformačné mechanizmy, ktoré vedú ku vzniku mikroštruktúr, môžeme deliť do troch kategórií (Blenkinsop, 2007), v ktorých rozlišujeme krehké porušenia, deformáciu následkom transportu a depozície a iných mechanizmov bez permanentnej zmeny v mriežke kryštálov a nakoniec indentnú deformáciu kryštálu s permanentnou zmenou v mriežke. Medzi typické mikroštruktúry, ktoré vznikajú pri internej deformácii mriežky minerálov, patrí napríklad undulózne zhášanie, tvorba subzín a rekryštalizácia.

Krehké deformačné mechanizmy obecne prebiehajú za nižších teplôt a vyššieho diferenciálneho napätia, naopak vo vyšších teplotách a nižšom diferenciálnom napätí vznikajú skôr plastické deformačné mechanizmy, ktoré sú na zmenu teplôt citlivejšie. Pri procese deformácie sú však dôležité ďalšie faktory ako obsah vody, kryštalografické vlastnosti fázy alebo rýchlosť deformácie. V rôznych kombináciach týchto faktorov môže nastávať krehká či plastická deformácia aj za podmienok, ktoré nie sú pre ne typické. Napríklad pri vysokom napätí či rýchlosti deformácie môže hornina reagovať krehkým

porušením aj pri teplotách, ktoré by predpovedali deformáciu plastickú (Hirth a Tullis, 1994). Rozdiely sú taktiež medzi minerálmi. V polyfázových horninách napr. s obsahom živcových a kremenných zŕn môžu obe fázy podstúpiť iný typ deformačného mechanizmu v rámci jedného procesu deformácie.

1.2 Defekty v kryštálovej mriežke

Poznáme dva typy defektov v kryštálovej mriežke - *bodové defekty* a *lineárne defekty* resp. *dislokácie* (Passchier, 2005). Bodové defekty (obr. 1.1) sú miesta v kryštálovej mriežke, kde atóm buď chýba (*vakancia*) alebo je nadbytočný (*intersticiál*) alebo je tvorený iným prvkom (*substitúcia*).



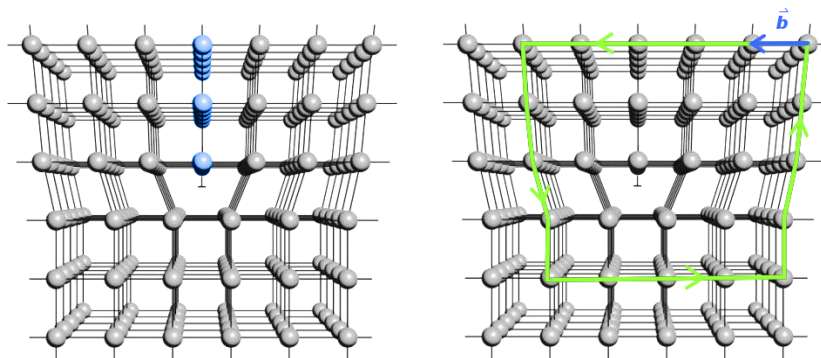
Obr. 1.1 Bodové defekty v kryštálovej mriežke

zdroj: <https://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/iss/> (upravené)

Lineárny defekt je hranica roviny atómov v kryštálovej mriežke, ktorú si môžeme predstaviť ako “vsunutú” medzi neporušené rady atómov. Týmto vsunutým rovinám atómov hovoríme polroviny a hranica tejto polroviny tvorí dislokačnú líniu (osa dislokácie). Vzdialenosti medzi atómami v okolí dislokácie sa predlžujú alebo skracujú o dĺžku a smer, ktoré popisujeme *Burgersovým vektorom* (obr. 1.2). V dokonalom kryštáli by mal Burgersov vektor nulovú hodnotu.

Hranová dislokácia (obr. 1.2) je porucha, u ktorej je Burgersov vektor vždy kolmý k dislokačnej línii (Hull a Bacon, 2001). Pohyb dislokácií sa odohráva v smere Burgersovho

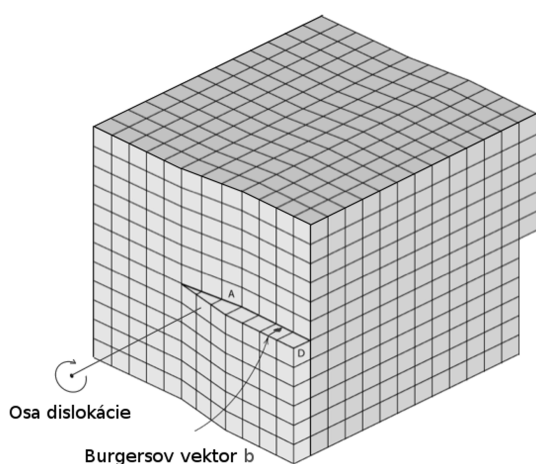
vektoru húsenkovým pohybom, pri ktorom dochádza k rozpojeniu kontinuálnych plôch a prepojeniu jednej časti tejto plochy so susediacou polrovinou. V okolí tejto dislokácie sú ostatné rady atómov mierne elasticky ohnuté.



Obr. 1.2 Vľavo hranová dislokácia a vpravo znázornený Burgersov vektor

zdroj: McNally, 2013 (upravené)

Skrutková dislokácia má Burgersov vektor paralelný s dislokačnou líniou a šíri sa ďalej kryštálovou mriežkou kolmo k smeru Burgersovho vektoru. Spôsob pohybu tejto dislokácie je analogický k trhaniu papiera (obr. 1.3). Tieto dva typy lineárnych dislokácií sa môžu vyskytovať v rôznych kombináciách.



Obr. 1.3 Zobrazenie skrutkovej dislokácie. Smer pohybu pokračuje kolmo k osi dislokácie

zdroj:

<https://www.princeton.edu/~eturkoz/materials.html>

(upravené)

Dislokácie sú v kryštáloch prítomné vždy bez ohľadu na okolité podmienky, vznikajú prirodzene s rastom kryštálu. Zvyšujú internú energiu kryštálu, ktorá je pri ich eliminácii redukovaná za účelom dosiahnutia rovnovážneho stavu. Dislokácie sa počas deformácie môžu veľmi pomalým pohybom presúvať kryštálovou mriežkou, ktorý prebieha mechanizmom šplhu alebo sklzu, či ich kombináciou. Pri nižších teplotách je tento pohyb obmedzený na *dislokačný sklz*.

Dislokačný sklz je pohyb, pri ktorom sa dislokácia pohybuje po sklzovej rovine a zároveň v smere Burgersovho vektoru. Hranová aj skrutková dislokácia sa takto pohybujú po sklzovej rovine paralelne s Burgersovým vektorom, rozdiel je však v geometrii pohybu a propagácii dislokácie.

Pri vyšších teplotách sa lineárne poruchy môžu pohybovať pomocou *dislokačného toku* (Hull a Bacon, 2001). Dislokačný tok (Weertmanov tok) je kombináciou dislokačného sklzu a šplhu dislokácií pomocou difúzie. Tento mechanizmus je dôležitý napr. pri prekonávaní prekážky (nečistoty), kedy sa migráciou vakancií časť lineárnej dislokácie premiestni kolmo voči sklzovej rovine (Passchier, 2005); pohyb vakancií je umožnený difúziou, ktorá je možná len za vyšších teplôt. Tento pohyb nazývame *dislokačným šplhom*. Môže byť pozitívny alebo negatívny, podľa smeru ktorým sa dislokácia premiestňuje od dislokačnej línie (Hull a Bacon, 2001).

1.3 Deformačné zotavenie (*recovery*) a dynamická rekryštalizácia

Hustota dislokácií rastie s diferenciálnym napätím a zvyšuje internú energiu kryštálu. Ak je diferenciálne napätie konštantné a dosiahne kritickej hodnoty, systém sa dostáva do energetickej nerovnováhy a snaží sa internú energiu znižovať redukciou počtu dislokácií alebo ich organizáciou. Dislokácie putujú do tzv. dislokačných stien a týmto sa podľa termodynamického princípu znižuje celková voľná energia systému (Passchier, 2005). Migrácia dislokácií umožňuje ich miznutie z vnútra kryštalickej mriežky, čím dochádza k jej zotavovaniu (*recovery*).

Dislokácie putujú do plošných usporiadaní, tzv. dislokačných stien, čo následne vedie ku vzniku *subzrn*. Subzrna sú súčasťou kryštálu, ale majú voči pôvodnému zrn

mierne pootočenú kryštálovú mriežku a jemnú ostrú hranicu. Bývajú pozdĺžneho alebo okrúhleho tvaru. Ako subzrná sú definované, ak je ich kryštalická mriežka pootočená voči zbytku kryštálu do 10° (White, 1977). Ak dôjde k väčšiemu pootočeniu, tak hovoríme o vzniku nezávislých zŕn a dynamickej rekryštalizácie procesom rotácie subzŕn.

Dynamická rekryštalizácia prebieha spolu s deformáciou za vyšších teplôt a v hornine sú tak prítomné charakteristické deformačné mikroštruktúry (Vernon, 2004; White, 1977). Nové zrná pri dynamickej rekryštalizácii môžu tiež vznikať procesom *migrácie hraníc zŕn* (Urai et al., 1986), keď zrnó s vyššou hustotou dislokácií a vyššou internou energiou je konzumované zrnó s nižším počtom dislokácií a nižšou internou energiou. Oba procesy rotácie subzŕn a migrácie hraníc zŕn sú hnané snahou znížiť štyri typy energie: energiu mriežkových defektov, energiu hraníc zŕn (povrchová energia), voľnú chemickú energiu a vonkajšiu energiu elastického napätia (Urai et al, 1986).

2 Mechanizmy dynamickej rekryštalizácie

Na základe predominancie a spôsobu vývoja rotácie subzŕn a migrácie hraníc zŕn boli experimentálne (Hirth a Tullis, 1992) zistené tri odlišné mechanizmy dynamickej rekryštalizácie: rekryštalizácia ***bulgingom*** (BLG), ***rotáciou subzŕn*** (*subgrain rotation*; SGR) a ***migráciou hraníc zŕn*** (*grain boundary migration*; GBM), ktoré boli v práci Hirtha a Tullisovej (1992) pomenované ako režim 1 až 3, v príslušnom poradí. Medzi každým mechanizmom sú na prvý pohľad patrné rozdiely vo výslednej mikroštruktúre.

Každý mechanizmus dynamickej rekryštalizácie je rôzne dominantný pri určitých podmienkach. Bulging je dominantnejší pri nižších teplotách, zatiaľ čo migrácia hraníc zŕn častejšie prebieha pri vyšších teplotách.

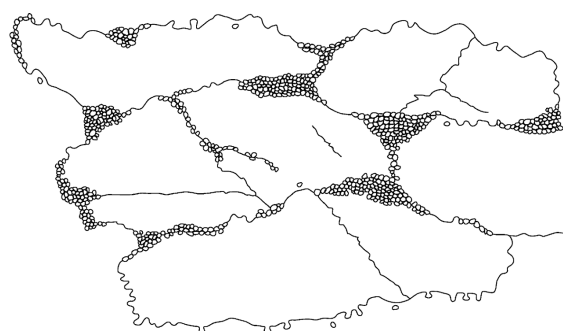
2.1 Bulging

Bulging je charakteristickejší pre nižšie stupne metamorfózy (napr. fácía zelených bridlíc). Vzniká kombináciou procesu rotácie subzŕn a migrácie hraníc zŕn (Tullis a Yund,

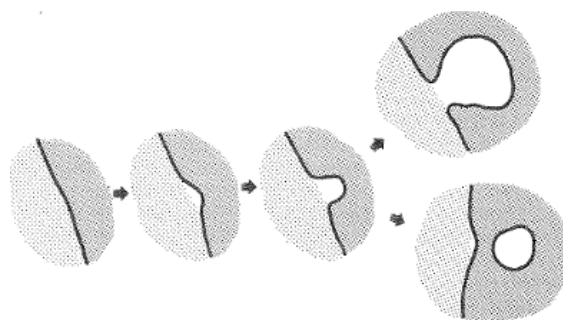
1985). Typické je lokálne sústredenie nových zŕn v okolí hraníc a trojných bodov styku porfyroklastov (obr. 2.1). Tento typ dynamickej rekryštalizácie bol nazvaný bulging (Bailey a Hirsch, 1962).

Existuje niekoľko modelov rekryštalizácie bulgingom (Stipp et al., 2002b):

1. pomalým premiestňovaním hranice zrna (Bailey a Hirsch, 1962) (obr. 2.2)
2. progresívnou rotáciou subzrna, ktorou sa vytvára nová hranica (Urai et al., 1986)
3. nová hranica subzrna postúpi smerom do pôvodného zrna
4. postupovaním subzrna do susedného zrna (Drury a Urai, 1990)



Obr. 2.1 Bulging pri okrajoch porfyroklastov
zdroj: Stipp et al., 2002b



Obr. 2.2 Nukleácia zrna bulgingom po migrácii
hranice zrna podľa Bailey a Hirsch (1962)
zdroj: Urai et al., 1986

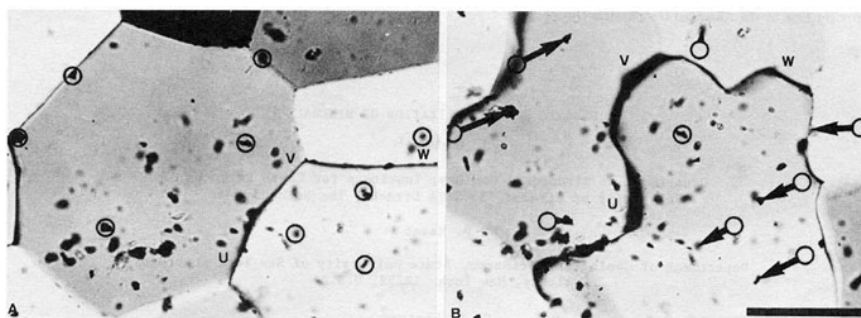
2.2 Rotácia subzŕn

Predominancia rekryštalizačného mechanizmu SGR začína vo vyšších teplotných podmienkach a nižšej rýchlosti deformácie (Gleason et al., 1993). S vyššou teplotou sa zvyšuje pohyblivosť dislokácií a príspevok mechanizmu SGR k vzniku nových zŕn. Dochádza k nemu pri nahromadení dislokácií v ploche dislokačnej steny, čo vedie k pootočeniu časti kryštálovej mriežky a vznikom subzrna. Ak je subzrno otočené voči materskému zrnú o viac ako 10° , tak je klasifikované ako nové zrno (podľa White, 1977). Uhol misorientácie mriežky subzrna sa postupne behom deformácie zväčšuje zhromažďovaním mriežkových defektov na hranici subzrna a tým dochádza k nárastu misorientácie medzi subzrnom (novým zrnom) a pôvodným materským zrnom.

2.3 Migrácia hraníc zŕn

Migrácia hraníc zŕn je pohyb hranice medzi dvoma zrnami s rozdielnou hustotou dislokácií a ich vnútornou energiou. Nastáva pri vyšších teplotách. Zrno s nižšou hustotou dislokácií a nižšou internou energiou rastie na úkor susedného zrna, ktoré má vyššiu hustotu dislokácií a vyššiu internú energiu (obr. 2.3).

Hranica sa teda pohybuje smerom dovnútra zrna s vyššou hustotou dislokácií a vyššou vnútornou energiou. Týmto sa redukuje nahromadená vnútorná energia. Pri vyšších teplotách sa rekryštalizácia uskutočňuje difúziou atómov jedného zrna a ich prechodu do kryštalickej mriežky susedného zrna (Urai et al., 1986). Smer difúzie je opačný k smeru pohybu hranice.



Obr. 2.3 Migrácia hraníc zŕn. Značky ukazujú pohyb vybraných bodov relatívne k bodu v strede

zdroj: Urai et al., 1986

3 Piezometria

Piezometer je v princípe nástroj, pomocou ktorého sa meria veľkosť pôsobiaceho napätia v momente deformácie horniny. V geovedách sa ako paleopiezometre využívajú deformačné štruktúry ako praskliny, deformačné lamely, dvojčatenie (Rowe a Rutter, 1990) alebo v prípade deformácie dislokačným tokom hustota dislokácií, veľkosť subzrín alebo veľkosť rekryštalizovaných zrn. Piezometre pre dislokačný tok existujú teoretické a empirické. Medzi teoretické patrí napr. model statickej rovnováhy energie podľa Twissa (1977, 1980); alebo model zachovania dynamickej rovnováhy nukleácie a rastu zrn, ktorý predpokladá, že s rastom jedného zrna, druhé zaniká (Derby a Ashby, 1987; Derby (1990, 1991)). Keďže hustota dislokácií alebo veľkosť subzrín je náchylnejšia k zmenám teploty či retrográdnej metamorfozy, tak ako stabilnejší indikátor napätia je považovaná práve veľkosť zrn (Stipp et al., 2002a). Ako paleopiezometre je ďalej vhodnejšie použiť monomineralické horniny alebo monominerálne agregáty polyfázových hornín, pretože druhá fáza zdanlivo znižuje veľkosti zrn po rekryštalizácii (Post a Tullis, 1999).

Experimentálne boli ako piezometre študované minerály ako napr. halit, olivín, kalcit, plagioklas či pyroxen. Prebehlo niekoľko výskumov, ktoré sa venujú vzťahu medzi diferenciálnym napätím a spôsobom rekryštalizácie (napr. Twiss, 1977; Bishop, 1996; Stipp a Tullis, 2003; Kidder et al., 2016). Interpretácia výsledkov paleopiezometrov býva komplikovaná, keďže sa výsledky rôznych metód a u rôznych minerálov líšia podľa závislosti danej mikroštruktúry na veľkosti napätia a iných faktorov (Shimizu, 2008).

3.1 Piezometria veľkosti rekryštalizovaných zrn

Veľkosť rekryštalizovaných zrn je v porovnaní s inými metódami relatívne spoľahlivým a ľahko merateľným ukazovateľom diferenciálneho napätia v histórii horniny. Najčastejšie sa určuje z 2-D rezov, ktoré sú ďalej spracované rôznymi metódami napr. metódou lineárneho priesečníku, obrazovou analýzou a digitalizáciou mikroštruktúry, metódou počítačom integrovanej polarizačnej mikroskopie (CIP, z angl. *computer-integrated polarization microscopy*) (Panozzo Heilbronner a Pauli, 1993),

EBSD analýzou (difrakcia spätne odrazených elektrónov, z angl. *electron backscatter diffraction*) atd.

3.2 Prehľad piezometrov pre kremeň

Kremeň je jeden z najdôležitejších minerálov, na ktorých sa študuje reológia kontinentálnej kôry, keďže je v kôre hojne zastúpený a plasticitu v porovnaní s ostatnými korovými minerálmi vykazuje už za relatívne nízkych teplôt. Zároveň sa v jeho mikroštruktúre dobre zachovávajú stopy celého spektra deformačných procesov.

Deformačné experimenty zamerané na kremeň ukazujú priamu koreláciu medzi veľkosťou rekryštalizovaných zŕn a diferenciálnym napätím (napr. Christie et al., 1980, Dunlap et al., 1997; Stipp et al., 2002a; Stipp a Tullis, 2003), zároveň nebola pozorovaná priama závislosť na teplote či obsahu vody (Bishop, 1996; Stipp a Tullis, 2003; Stipp et al., 2006). V experimentoch zameraných na stanovenie empirického piezometrického vzťahu je veľkosť zŕn korelovaná s diferenciálnym napätím ako vzťah:

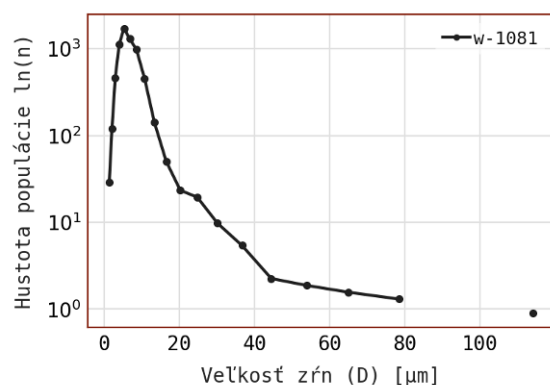
$$\Delta\sigma = k * D^{-p} \quad (1)$$

kde $\Delta\sigma$ je diferenciálne napätie, D je priemer veľkosti zŕn, k a exponent p sú bezrozmerné empirické konštanty (Shimizu, 2008; Stipp et al., 2002a).

Podľa Stippa (2006) nemá obsah vody, teplota či rýchlosť deformácie priamy nezávislý efekt na zmenách mikroštruktúry kremeňa, takže metóda piezometru veľkosti rekryštalizovaných zŕn pre kremeň v prirodzených podmienkach nemusí zahrňovať obsah vody. V ďalšej štúdii Stippa (2010), v ktorej bolo vyhodnotené veľké množstvo dát, boli zistené zreteľné diskontinuity vo veľkosti zŕn medzi tromi mechanizmami rekryštalizácie. Keďže sú všetky fyzikálne parametre, ktoré majú vplyv na dynamickú rekryštalizáciu, premenlivé, v tejto štúdii sa teda predpokladá, že tieto diskontinuity medzi veľkosťami zŕn sú následkom troch rekryštalizačných mechanizmov (Stipp et al., 2010).

4 Distribúcia veľkosti rekryštalizovaných zŕn

Každá kryštalická populácia má vlastný charakter distribúcie veľkosti zŕn (CSD, z angl. *crystal size distribution*). CSD je funkcia vyjadrená množstvom zŕn na jednotku objemu (*populačná hustota*) a ich veľkosti. Vzťah populačnej hustoty a priemeru zrna (D) v CSD dynamicky rekryštalizovaných hornín má typicky lognormálny tvar (Eberl et al., 1990) s vyššou početnosťou menších zŕn a nižšou početnosťou veľkých zŕn (obr. 4.1).



Obr. 4.1 Lognormálny tvar krivky distribúcie veľkosti zŕn u kvarcitu (vzorka w-1081 z tejto práce)

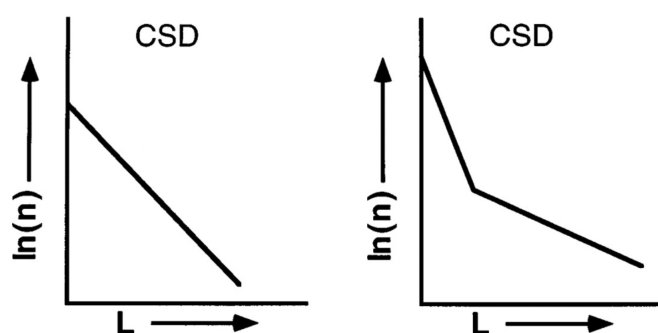
Predpokladá sa, že pri dynamickej rekryštalizácii sa rozmery nukleí zmenšujú do nekonečna a zároveň počet väčších až najväčších zŕn monotónne klesá. Presný dôvod vzniku tohoto fenoménu nie je známy (Doherty et al., 1997), avšak tento typ lognormálnej distribúcie veľkostí nie je ideálny pre stanovenie priemernej veľkosti zrna, keďže aritmetický priemer, medián a modus populácie neukazuje rovnakú hodnotu ako v prípade Gaussovho normálneho rozdelenia (napr. Berger et al., 2011). Z tohto dôvodu je vhodnejšie pre charakteristiku priemernej veľkosti dynamicky rekryštalizovaných kremenných zŕn použiť skôr medián alebo geometrický priemer (Ranalli, 1984).

CSD sa používa najmä k vyhodnoteniu podmienok kryštalizácie magmatických hornín. Počet kryštálov a škála ich veľkostí úzko súvisí s priebehom nukleácie a rastu kryštálov, a CSD poskytuje základný vhľad do dynamiky magmatických systémov. Krivky CSD sa líšia šikmosťou, strmou a inými štatistickými parametrami, ktoré sa často pri popise rekryštalizovanej populácie sledujú. Analýza populácie dynamicky rekryštalizovaných zŕn metódou CSD nebola doposiaľ využitá. Parametre získané

štúdiom CSD však môžu priniesť užitočné informácie pre charakteristiku procesu dynamickej rekryštalizácie.

4.1 Štatistické parametre CSD

Medzi bežne sledované parametre CSD patrí medián, modus, šikmosť, koeficient špicatosti apod. Sklon preloženej trendovej línie ukazuje mieru rýchlosti rekryštalizácie populácie a jej priesečník s osou Y označovaný ako n_0 - bod nulovej veľkosti je nukleačná hustota (Marsh, 1988). Keďže sa tieto parametre líšia u rôznych geologických podmienok, CSD je jedným z nástrojov pre interpretáciu vzniku horniny. Interpretácia CSD býva komplikovaná, keďže rast kryštálov prebieha v prirodzených zložite kombinovaných podmienkach a kryštalizačné udalosti môžu byť viaceré. Avšak obecné prijímaná teória, zostavená Marshom (1988) pre magmatické horniny, je prekladanie trendu rastu kryštálov, ktorý býva lineárny a ak sa tento trend v rámci CSD horniny mení a línia sa zalamuje (obr. 4.2), predpokladá sa, že ide o viaceré odlišné populácie, ktoré reflektujú odlišné podmienky kryštalizácie (Marsh, 1998).



Obr. 4.2 Vľavo jedna nukleačná udalosť, vpravo zalomené CSD dvoch nukleačných udalostí (n - populačná hustota, L - veľkosť zŕn)

zdroj: Marsh, 1998 (upravené)

5 Zhodnotenie veľkostí dynamicky rekryštalizovaných kremenných zŕn z experimentálnych dát metódou CSD

Cieľom tejto práce bolo zhodnotenie výsledkov metódy CSD aplikovanej na dáta získaných z deformačných experimentov zameraných na dynamickú rekryštalizáciu kremeňa zo štúdií Stippa a Tullisovej (2003) a Stippa et al. (2006). V týchto štúdiách boli vzorky kvarcitu z amerických Čiernych Hôr (BHQ, z angl. *Black Hills Quartzite*) experimentálne deformované za rôznych teplotne-tlakových podmienok a bol stanovený piezometer veľkostí rekryštalizovaných zŕn kremeňa ako

$$D = 10^{3.56 \pm 0.27} \cdot \sigma^{-1.26 \pm 0.13} \quad (2)$$

kde D je priemer veľkosti zŕn a σ je diferenciálne napätie.

5.1 Charakteristika študovaných vzoriek

Študované vzorky z deformačných experimentov sú bližšie popísané v štúdiách Stippa (Stipp a Tullis, 2003; Stipp et al., 2006). Vzorky BHQ, ktorých dáta som mala k dispozícii, boli deformované v solnej bunke prístroja Griggsovho typu pod tlakom 1.5 GPa, v teplotnom rozmedzí 750°C až 1100°C, s osným skrátením od 7 do 46 %. Tokové (diferenciálne) napätie dosahovalo 48 ± 11 MPa až 268 ± 40 MPa a rýchlosť deformácie sa pohybovala medzi $2.2 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ až $1.8 - 2.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Deformácia odpovedá režimom 2 (SGR) a 3 (GBM). Časť vzoriek bola vákuovo vysušená (s obsahom vody $\sim 260 \pm 40$ ppm), do časti bola pridaná voda (obsah vody $\sim 430 \pm 110$ ppm) a ostatné neboli upravované (tzv. *as-is*, obsah vody $\sim 340 \pm 50$ ppm) (tab. 5.1) (Stipp et al., 2006).

Štúdia Stippa a Tullisovej z roku 2003 stanovuje piezometer rekryštalizovaných kremenných zŕn v troch režimoch dislokačného toku. V režime 2 (SGR) a 3 (GBM) vychádza piezometrický vzťah podobne ako bol stanovený Twissom (1977). V dislokačnom režime 1 sa sklon piezometru mení, čo sa pripisuje mikroštruktúrnym a mechanickým zmenám v prechode medzi režimom 1 (BLG) a 2 (SGR).

Vzorky	Teplota	Napätie	Rýchlosť deformácie
	°C	MPa	s ⁻¹
As-is			
w-1022	1100	130 ± 30	0.8 - 1.0 × 10 ⁻⁶
w-1024	1000	102 ± 9	1.8 - 2.4 × 10 ⁻⁶
w-1025	1050	87 ± 17	1.8 - 2.4 × 10 ⁻⁶
w-1029	1100	130 ± 30	2.1 - 2.8 × 10 ⁻⁵
w-1030	800	207 ± 38	1.8 - 2.4 × 10 ⁻⁶
w-1049	900	268 ± 40	1.8 - 2.8 × 10 ⁻⁵
w-1050	900	149 ± 18	2.0 - 2.7 × 10 ⁻⁶
w-1051	1000	189 ± 30	1.9 - 2.9 × 10 ⁻⁵
w-1066	1100	60 ± 15	2.0 - 2.5 × 10 ⁻⁶
w-1085	850	198 ± 30	1.9 - 2.6 × 10 ⁻⁶
w-1119	1100	257 ± 35	1.8 - 2.5 × 10 ⁻⁴
+ H ₂ O			
w-1081	900	139 ± 24	1.9 - 2.7 × 10 ⁻⁶
w-1082	800	168 ± 50	1.9 - 2.9 × 10 ⁻⁶
w-1089	850	177 ± 35	2.1 - 2.7 × 10 ⁻⁶
w-1140	750	156 ± 17	1.9 - 2.4 × 10 ⁻⁶
w-1142	950	66 ± 16	1.8 - 2.3 × 10 ⁻⁶
w-1172	1000	48 ± 11	2.0 - 2.5 × 10 ⁻⁶
Vákuovo sušené			
w-1141	1100	114 ± 35	1.9 - 2.4 × 10 ⁻⁶
w-1143	1100	58 ± 18	2.2 × 10 ⁻⁷
w-1149	1000	247 ± 40	1.9 - 2.4 × 10 ⁻⁶

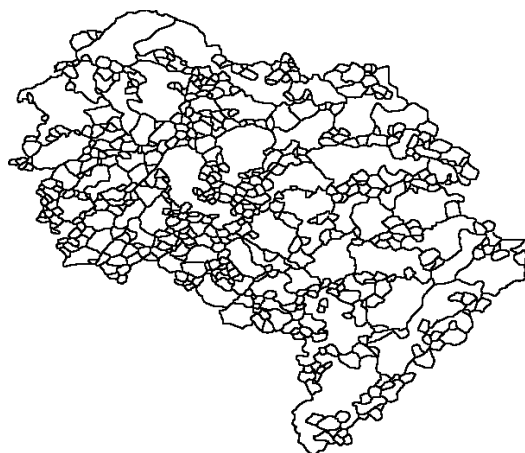
Tab. 5.1 Podmienky deformácie jednotlivých vzoriek zpracovaných v tejto práci. Vzorky sú rozdelené podľa obsahu vody v deformovaných vzorkách na neupravené (As-is, $\sim 340 \pm 50$ ppm H₂O), s pridanou vodou (+ H₂O, $\sim 430 \pm 110$ ppm H₂O) a vákuovo sušené ($\sim 260 \pm 40$ ppm H₂O).

zdroj: Stipp et al., 2006

V štúdií Stipp et al. (2006) bol vyhodnocovaný efekt obsahu vody v kvarcite na piezometer veľkostí zŕn vs. napätia. Vo vzťahu tokového napätia a veľkosti rekryštalizovaných zŕn autori vzhľadom k možným chybám v meraniach nepozorovali nezávislý vplyv obsahu vody na piezometer medzi vzorkami s pridanou vodou a vákuovo vysušenými, pričom nebolo vyjasnené aký efekt má obsah vody na veľkosť zŕn a tokové

napätie. Zmeny mikroštruktúr korelovali s tokovým napätím a režimami deformačných mechanizmov (Stipp et al., 2006).

Charakteristika tvaru zŕn, mikroštruktúra a rozmery zŕn vzoriek v oboch štúdiách boli stanovené z výbrusov ($\sim 5\text{--}15\text{ }\mu\text{m}$) optickým mikroskopom. K identifikácii hraníc zŕn bola použitá metóda CIP (Stipp et al., 2006). Príklad výslednej mapy hraníc zŕn výbrusu je na obr. 5.2.



Obr. 5.2 Mapa hraníc zŕn vytvorená pomocou CIP mikroskopie a programu pre obrazovú analýzu

zdroj: M. Stipp, osobné predanie

Rekryštalizované zrná boli od východných porfyroklastov odlišené opticky a na základe bimodálnej CSD. Priemer zŕn bol definovaný ako priemer kruhu rovnakého obsahu a veľkosti zŕn boli zmerané programom pre obrazovú analýzu NIH (z angl. *U.S. National Institutes of Health*). Stereologické korekcie neboli v týchto štúdiách použité. Pre výslednú piezometrickú rovnicu (2) bol použitý kvadratický priemer 2-D veľkostí rekryštalizovaných zŕn (Stipp a Tullis, 2003).

5.2 Postup spracovania dát k analýze CSD

Študované vzorky obsahujú populáciu rekryštalizovaných zŕn a zároveň populáciu reziduálnych porfyroklastov. Pri spracovávaní dát som sa pokúsila tieto dve populácie odlíšiť a to na základe lognormálneho tvaru krivky CSD. Rekryštalizované zrná sú menšie a majú vysokú populačnú hustotu, ktorá s veľkosťou zŕn strmo klesá. Veľkých

zbytkových porfyrroklastov je menej a nachádzajú sa teda na pravej strane krivky CSD (obr. 5.3).

5.2.1 R skript

CSD sa znázorňuje ako krivka série bodov, avšak v skutočnosti ide o histogram. K tvorbe histogramu bol použitý skript napísaný v programovacom jazyku R (príloha 1, autor V. Špillar). Skript používa ekvivalentný sférický priemer (EAD, z angl. *equivalent area diameter*) ako veľkosť zŕn. Vstupným súborom pre tento skript je súbor vo formáte CSV s dátami jednotlivých vzoriek, ktorý obsahuje údaje ako plocha zŕn, EAD, polomer atď. Tieto dáta boli predané na požiadanie od M. Stippa.

Skript rozdelí dáta pomocou funkcie *hist()* do vopred definovaného počtu veľkostných tried tak, že každá nasledujúca veľkostná trieda je 1.2 - krát širšia než predchodzia, pretože veľkých zŕn je menej ako menších. Testovaním rôzneho počtu veľkostných tried (v rozmedzí 15 - 25) pre jednotlivé vzorky bol vybraný ten počet tried, ktorý umožnil vytvorenie hladkej naväzujúcej populačnej krivky (zamedzením absencie niektorých populácií atp.). Zväčšovaním veľkostných tried sa dosiahne toho, že počet zŕn vo veľkostných triedach väčších zŕn nie je príliš malý a tým pádom náchylný k štatistickým odchýlkám. Skript vráti výsledok vo forme poľa hodnôt, ktoré sa ďalej použijú pre tvorbu grafov CSD.

5.2.2 Výpočty a parametre CSD

Výstup vyššie popísaného skriptu boli dve série čísiel: stredná hodnota veľkosti zrna v rámci veľkostnej triedy a populačná hustota danej veľkostnej triedy. Veľkosť nameraných zŕn zo všetkých vzoriek sa pohybovala medzi 1.063 až 1294.7 μm a počet veľkostných tried sa pohyboval medzi 15 až 25. Percento rekryštalizovanej plochy nebolo nakoniec do analýzy CSD zahrnuté. Z výstupných hodnôt boli vytvorené grafy CSD pre každú vzorku v programe LibreOffice Calc (5.1.6.2).

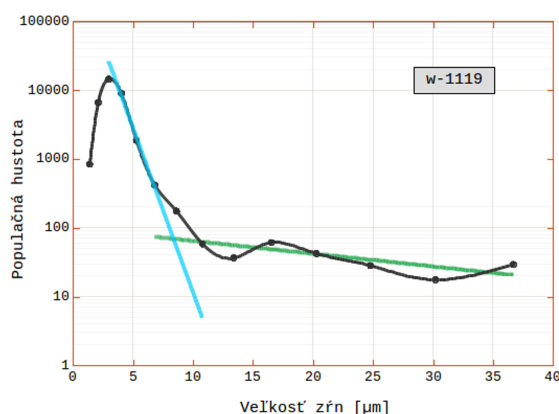
Krivky CSD majú lognormálny charakter, preto je os Y (populačná hustota) v logaritmickom merítku. Podľa tvaru krivky boli vybrané body, ktoré vzhľadom k ich lineárnemu usporiadaniu distribúcie, s istotou patria do jednej z dvoch populácií

(rekryštalizované zrná vs. reziduálne) a nie sú súčasťou zmesi medzi nimi (modrá a zelená priamka na obr. 5.3). Z týchto boli pre každú populáciu vypočítané parametre m a b exponenciálnej regresnej krivky, ktorá má v logaritmickom tvar:

$$y = b \cdot m^x \quad (3)$$

Z čísiel m , b a osy X (veľkosti zrn) nakoniec dostávame nové hodnoty pre osu Y a takto je možné vykresliť trendovú líniu pre jednu populáciu (tab. 5.2 a obr. 5.3).

w-1119 počet veľkostných tried: 23				
Veľkosť zrn μm	Populačná hustota	Trend 1	Trend 2	Priesečník
0.2299	-	m	m	x
0.7357	-	0.3325	0.9581	8.3610
1.3426	849.0678	b	b	y
2.0709	6 721.7868	692149.56	99.4087	69.5234
2.9449	14 703.9086	y		
3.9936	9 090.1357	27 041.2898		
5.2521	1 893.7783	8 521.7900		
6.7623	426.5266	2 131.7435	y	
8.5746	177.7194	404.1847	74.4430	
10.7493	59.2398	54.9533	68.8912	
13.3590	37.0249	5.0129	62.7728	
16.4905	61.7081		56.1437	
20.2484	42.8529		49.1063	
24.7579	28.5686		41.8157	
30.1693	17.8554		34.4812	
36.6629	29.7589		27.3574	
44.4553	-		20.7236	
53.8061	-		14.8502	
65.0271	-			
78.4924	2.3919			



Obr. 5.3 Grafické znázornenie krivky CSD vzorky w-1119. Modrá regresná priamka znázorňuje rekryštalizovanú populáciu, zelená populáciu reziduálnych porfyrroklastov.

Tab 5.2 Tabuľka CSD vzorky w-1119, výstup skriptu, parametre dvoch trendových línií počítané z farebne vyznačených bodov a ich priesečník.

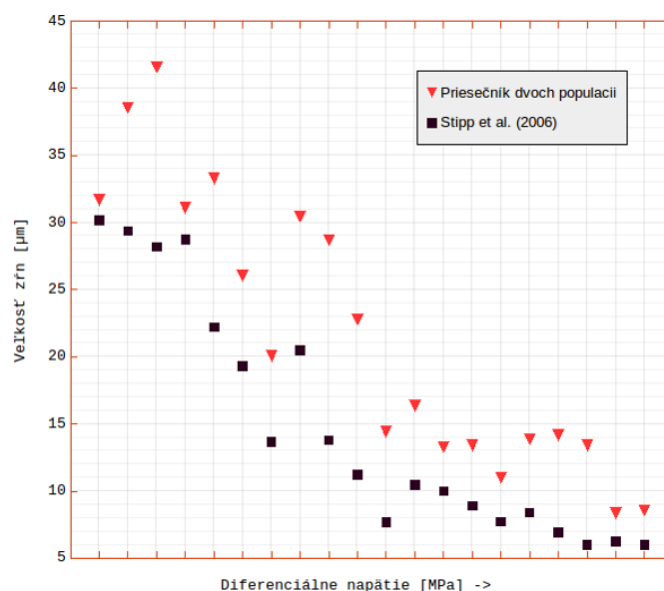
Priesečník dvoch trendových línií bol vypočítaný tiež pomocou rovnice (3) s tým, že spoločná hodnota x a y bola nájdená pomocou nástroja *Solver*. Rovnica pre x teda bola

$$x = \log_m \left(\frac{y}{b} \right) \quad (4)$$

Tento priesečník je ukazovateľom hranice populácie novo rekryštalizovaných zrn, čiže hraničný priemer zrna oddeľujúce novo rekryštalizované zrná počas deformácie od

reziduálnych porfyroklastov (ďalej označovaný ako *hraničný priemer rekryštalizovaných zŕn*). Ak toto číslo porovnáme s číslom, ktoré bolo ako hraničný priemer rekryštalizovaných zŕn určené v štúdiu Stippa (2006), je priemer vypočítaný v tejto práci u všetkých vzoriek väčší (tab 5.3 a obr. 5.5).

	Hraničný priemer zŕn podľa Stipp et al. (2006)	Hraničný priemer zŕn ako priesečník dvoch populácií
	μm	μm
As-is		
w-1022	20.482	30.474
w-1024	19.317	26.053
w-1025	22.224	33.300
w-1029	13.789	28.700
w-1030	6.9214	14.154
w-1049	6	8.579
w-1050	7.6656	14.438
w-1051	7.7162	11.001
w-1066	28.208	41.575
w-1085	8.3926	13.875
w-1119	6.2726	8.361
+ H ₂ O		
w-1081	11.229	22.808
w-1082	10.022	13.297
w-1089	8.8954	13.403
w-1140	10.476	16.361
w-1142	28.752	31.107
w-1172	30.192	31.705
Vákuovo sušené		
w-1141	13.67	20.063
w-1143	29.373	38.558
w-1149	6	13.426



Obr. 5.5 Grafické znázornenie rozdielu veľkosti medzi hraničným priemerom novo rekryštalizovaných zŕn podľa Stippa et al. (2006) a výsledkom tejto práce zoradené podľa napätia v experimentoch zľava doprava vzostupne.

Tab 5.3 Hraničný priemer rekryštalizovaných zŕn podľa Stipp et al. (2006) a ako priesečník trendov dvoch populácií počítaných v tejto práci.

Parameter $n0$ je priesečník regresnej línie populácie rekryštalizovaných zŕn s osou Y a predstavuje hustotu populácie v momente nukleácie (nukleačnú hustotu). *Sklon populácie rekryštalizovaných zŕn* je absolútna hodnota sklonu regresnej priamky vynesenej nad populáciou rekryštalizovaných zŕn. Strmší sklon koreluje s vyšším diferenciálnym napätím (obr. 5.6). *Modus* je veľkosť zrna veľkostnej triedy s najvyššou populačnou hustotou. *Stredná hodnota populácie rekryštalizovaných zŕn* je stredná

hodnota medzi modom a hraničným priemerom rekryštalizovaných zŕn. *Šírka populácie rekryštalizovaných zŕn* je číselná veľkosť rozdielu medzi modom a hraničným priemerom rekryštalizovaných zŕn. *Medián populácie rekryštalizovaných zŕn* je medián veľkostí zŕn medzi hraničným priemerom rekryštalizovanej populácie a modom. *Šikmosť populácie rekryštalizovaných zŕn* je koeficient šikmosti, ktorý popisuje asymetriu distribúcie populácie medzi modom a hraničným priemerom rekryštalizovaných zŕn.

Populácia rekryštalizovaných zŕn síce pokračuje až k najmenším veľkostiam zŕn, avšak úsek medzi modom a hraničným priemerom rekryštalizovaných zŕn je k výpočtom použitý z dôvodu, že tieto hodnoty predstavujú dominantnú časť populácie.

Parametre CSD spolu s podmienkami deformácie sú uvedené v tabuľkách 5.4a a 5.4b.

5.2.3 Korelácia parametrov CSD a fyzikálnych parametrov experimentu

Všetky tieto parametre korelujú s diferenciálnym napätím (obr. 5.6), zatiaľ čo korelácia s teplotou a rýchlosťou deformácie nebola pozorovaná (obr. 5.8).

Napätie je v deformačných experimentoch pre dislokačný tok priamo úmerné teplote a rýchlosti deformácie podľa zákona:

$$\dot{\varepsilon} = A \cdot f_{H_2O}^m \cdot \sigma^n \cdot \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (5)$$

kde $\dot{\varepsilon}$ je rýchlosť deformácie, A je materiálová konštanta, f_{H_2O} je fugacita vody, σ je napätie, n je exponent napätia, Q je aktivačná energia pre dislokačný tok, R je plynová konštanta a T je teplota (Hirth, 2001).

Z tohoto dôvodu boli parametre CSD korelované aj so Zener-Hollomonovým parametrom, ktorý vyjadruje závislosť medzi rýchlosťou deformácie a teplotou:

$$Z = \dot{\epsilon} \cdot \exp\left(\frac{Q}{R \cdot T}\right) \quad (6)$$

kde $\dot{\epsilon}$ je rýchlosť deformácie, Q je aktivačná energia pre dislokačný tok (bola použitá hodnota $135\,000\text{ Jmol}^{-1}$ z Hirth et al., 2001), R je plynová konštantna ($8.314472\text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$) a T je teplota. Keďže rýchlosť deformácie bola v experimentoch daná ako rozpätie, tak pri výpočte Zener-Hollomonovho parametru bol použitý priemer.

Vynesením Zener-Hollomonovho parametru s niektorými ďalšími parametrami ako sklon populácie rekryštalizovaných zŕn, hraničný priemer veľkosti zŕn a $n0$ sú vidieť jemné rozdiely medzi skupinami vzoriek s odlišným obsahom vody. Vákuovo sušené vzorky majú najnižšie hodnoty Zener-Hollomonovho parametru pre rovnaké hodnoty CSD parametrov než neupravované vzorky (As-is) a vzorky s pridanou vodou ($+H_2O$), ktoré sa vzájomne čiastočne prekrývajú (obr. 5.7).

5.3 Piezometrické rovnice

Niektoré parametre CSD boli použité k novému vyjadreniu piezometrického vzťahu - piezometrických rovníc. Vo vzťahu parametrov CSD vynesených voči diferenciálnemu napätiu nie je vidieť významný rozdiel medzi tromi skupinami vzoriek, najmä s predpokladom chýb v meraniach a v definovaní úseku rekryštalizovanej populácie, preto boli do výpočtov piezometrických rovníc zahrnuté všetky vzorky.

Dáta boli preložené regresnou priamkou funkcie $y = 10^a * x^b$, ktorá odpovedá obecné prijímanému tvaru piezometrickej rovnice (1). Čísla exponentov a a b sú typicky stanovené fitovaním metódy najmenšieho koeficientu determinácie (R^2) voči empirickým dátam, ktorá bola použitá aj v tejto práci. Tento výpočet bol prevedený v prostredí Jupyter Notebook použitím algoritmu `scipy.optimize.curve_fit()` (príloha 2). Grafické znázornenie výsledkov je na obr. 5.9.

Piezometrické rovnice niektorých parametrov CSD:

- *medián veľkostí populácie rekryštalizovaných zŕn (M)* vs. diferenciálne napätie (σ):

$$\Delta \sigma = 10^{2.83 \pm 0.06} \cdot M^{-0.77 \pm 0.06} \quad (7)$$

- *sklon populácie rekryštalizovaných zŕn (m)* vs. diferenciálne napätie (σ):

$$\Delta \sigma = 10^{2.35 \pm 0.03} \cdot m^{0.59 \pm 0.06} \quad (8)$$

- *nukleačná hustota (n_0)* vs. diferenciálne napätie (σ):

$$\Delta \sigma = 10^{1.32 \pm 0.09} \cdot n_0^{0.18 \pm 0.02} \quad (9)$$

- *hraničný priemer rekryštalizovaných zŕn (D)* vs. diferenciálne napätie (σ):

$$\Delta \sigma = 10^{3.27 \pm 0.13} \cdot D^{-0.9 \pm 0.1} \quad (10)$$

- *šikmosť populácie rekryštalizovaných zŕn (γ_1)* vs. diferenciálne napätie (σ):

$$\Delta \sigma = 10^{1.87 \pm 0.03} \cdot \gamma_1^{1.24 \pm 0.12} \quad (11)$$

6 Diskusia a záver

V tejto práci som sa pokúsila pomocou metódy CSD rozlíšiť populáciu rekryštalizovaných zŕn a reziduálnych porfýroklastov po deformácii v laboratórnych podmienkach. Z porovnania hraničných priemerov zŕn vychádzajúcich v tejto práci a v práci Stippa et al. (2006) vyplýva, že metódou CSD sa populácia rekryštalizovaných zŕn posúva k vyšším hodnotám. To znamená, že niektoré väčšie zrná, ktoré podľa metódy CSD stále patria k populácii rekryštalizovaných zŕn, neboli použité pre stanovenie piezometru Stippa a Tullisovej (2003), čo viedlo k posunutiu vzťahu priemernej veľkosti zŕn a napätia k menším hodnotám veľkostí zŕn za rovnakého napätia resp. nižším hodnotám napätia pri rovnakej veľkosti zŕn.

Metóda rozlíšenia populácie rekryštalizovaných a reziduálnych zŕn použitá Stippom (2003) sa opiera o subjektívne kryštalografické zhodnotenie jednotlivých zŕn, zatiaľ čo rozlišovanie týchto dvoch populácií metódou CSD sa opiera o štatistické zhodnotenie distribúcie veľkostí zŕn. Ďalšou výhodou metódy CSD je, že parametre distribúcie sú definované na základe celej populácie rekryštalizovaných zŕn, čím sa vyhne problému určenia strednej veľkosti zrna z lognormálnej distribúcie veľkostí (viz. kapitola 4).

Za účelom porovnania vplyvu teploty, rýchlosti deformácie a napätia na výstupné CSD parametre distribúcií rekryštalizovaných zŕn, boli tieto parametre z jednotlivých vzoriek korelované voči definovaným deformačným podmienkam (tab. 5.4a a 5.4b). U všetkých vzoriek bola pozorovaná očakávaná závislosť s diferenciálnym napätím, nebola pozorovaná priama závislosť na teplote ani rýchlosti deformácie, avšak vynesím voči Zener-Hollomonovmu parametru sa ukázali rozdiely medzi skupinami vzoriek s rôznym obsahom vody. Rozdiely by však mohli súvisieť s fugacitou, ktorá sa mení s teplotou a Zener-Hollomonov parameter ju nezahrňuje.

CSD parametre boli následne použité pre definíciu nových piezometrických vzťahov, ktoré sú vyjadrené pomocou obecného piezometrického vzťahu $\Delta\sigma = k * D^{-p}$. Prehľad konkrétnych piezometrov je uvedený v kapitole 5.3.

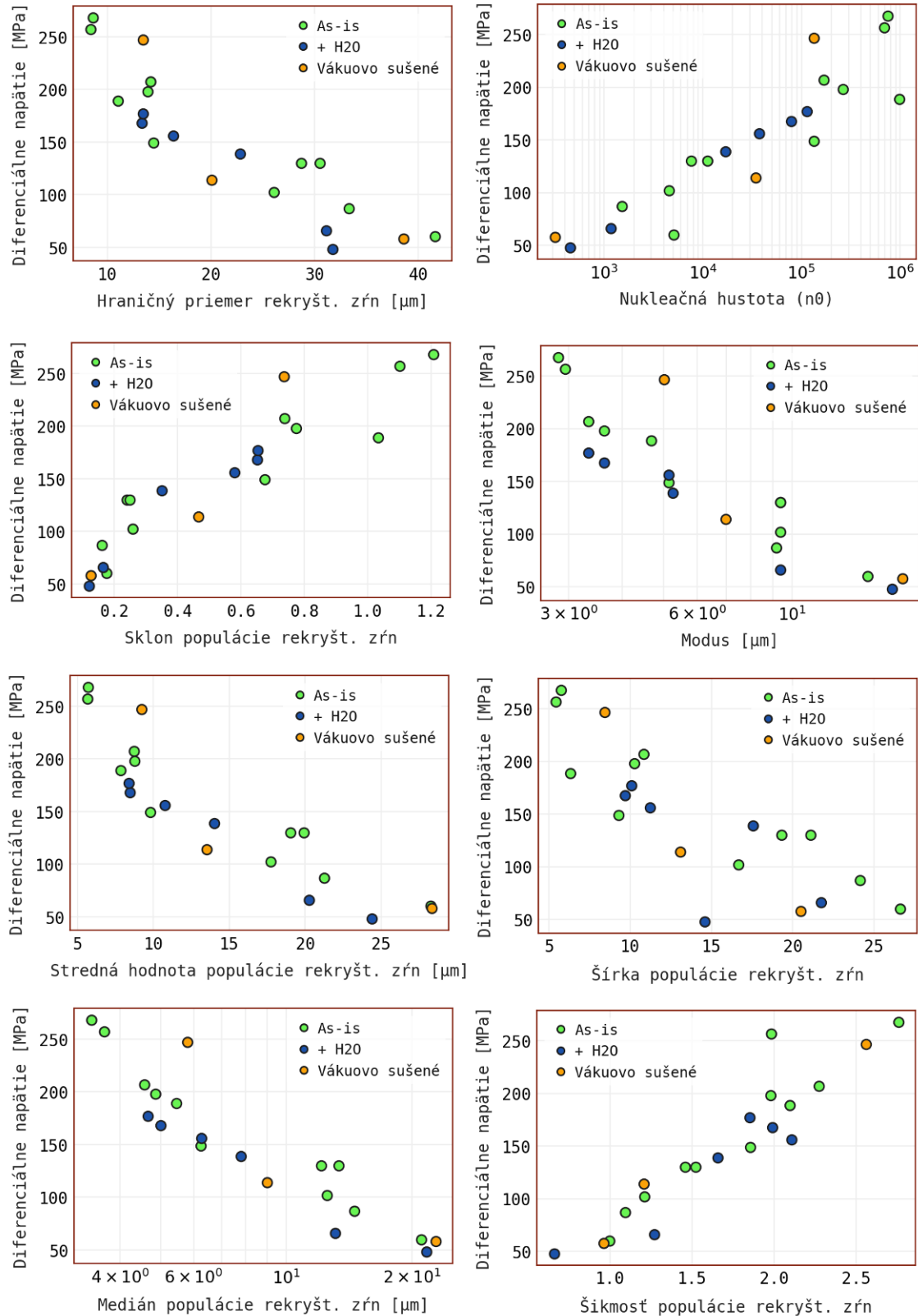
Tab. 5.4a Tabuľka podmienok deformácie vzoriek (prevzaté zo Stipp et al., 2006), Zener-Hollomonov parameter, hraničný priemer rekryštalizovaných zŕn podľa Stipp et al., 2006 a hraničný priemer veľkostí rekryštalizovaných zŕn vypočítaný v tejto práci ako priesečník trendových línií dvoch populácií zŕn vo vzorkách

Vzorky	Teplota	Napätie	Rýchlosť deformácie	Zener-Hollomonov parameter	Hraničný priemer zŕn podľa Stipp et al. (2006)	Hraničný priemer zŕn ako priesečník dvoch populácií
	°C	MPa	s ⁻¹	s ⁻¹	μm	μm
As-is						
w-1022	1100	130 ± 30	0.8 - 1.0 × 10 ⁻⁶	0.123	20.482	30.474
w-1024	1000	102 ± 9	1.8 - 2.4 × 10 ⁻⁶	0.709	19.317	26.053
w-1025	1050	87 ± 17	1.8 - 2.4 × 10 ⁻⁶	0.448	22.224	33.300
w-1029	1100	130 ± 30	2.1 - 2.8 × 10 ⁻⁵	3.346	13.789	28.700
w-1030	800	207 ± 38	1.8 - 2.4 × 10 ⁻⁶	7.818	6.9214	14.154
w-1049	900	268 ± 40	1.8 - 2.8 × 10 ⁻⁵	23.577	6	8.579
w-1050	900	149 ± 18	2.0 - 2.7 × 10 ⁻⁶	2.409	7.666	14.438
w-1051	1000	189 ± 30	1.9 - 2.9 × 10 ⁻⁵	8.296	7.716	11.001
w-1066	1100	60 ± 15	2.0 - 2.5 × 10 ⁻⁶	0.307	28.208	41.575
w-1085	850	198 ± 30	1.9 - 2.6 × 10 ⁻⁶	4.271	8.3926	13.875
w-1119	1100	257 ± 35	1.8 - 2.5 × 10 ⁻⁴	29.358	6.2726	8.361
+ H ₂ O						
w-1081	900	139 ± 24	1.9 - 2.7 × 10 ⁻⁶	2.358	11.229	22.808
w-1082	800	168 ± 50	1.9 - 2.9 × 10 ⁻⁶	8.935	10.022	13.297
w-1089	850	177 ± 35	2.1 - 2.7 × 10 ⁻⁶	4.556	8.895	13.403
w-1140	750	156 ± 17	1.9 - 2.4 × 10 ⁻⁶	16.766	10.476	16.361
w-1142	950	66 ± 16	1.8 - 2.3 × 10 ⁻⁶	1.193	28.752	31.107
w-1172	1000	48 ± 11	2.0 - 2.5 × 10 ⁻⁶	0.778	30.192	31.705
Vákuovo sušené						
w-1141	1100	114 ± 35	1.9 - 2.4 × 10 ⁻⁶	0.294	13.67	20.063
w-1143	1100	58 ± 18	2.2 × 10 ⁻⁷	0.030	29.373	38.558
w-1149	1000	247 ± 40	1.9 - 2.4 × 10 ⁻⁶	0.743	6	13.426

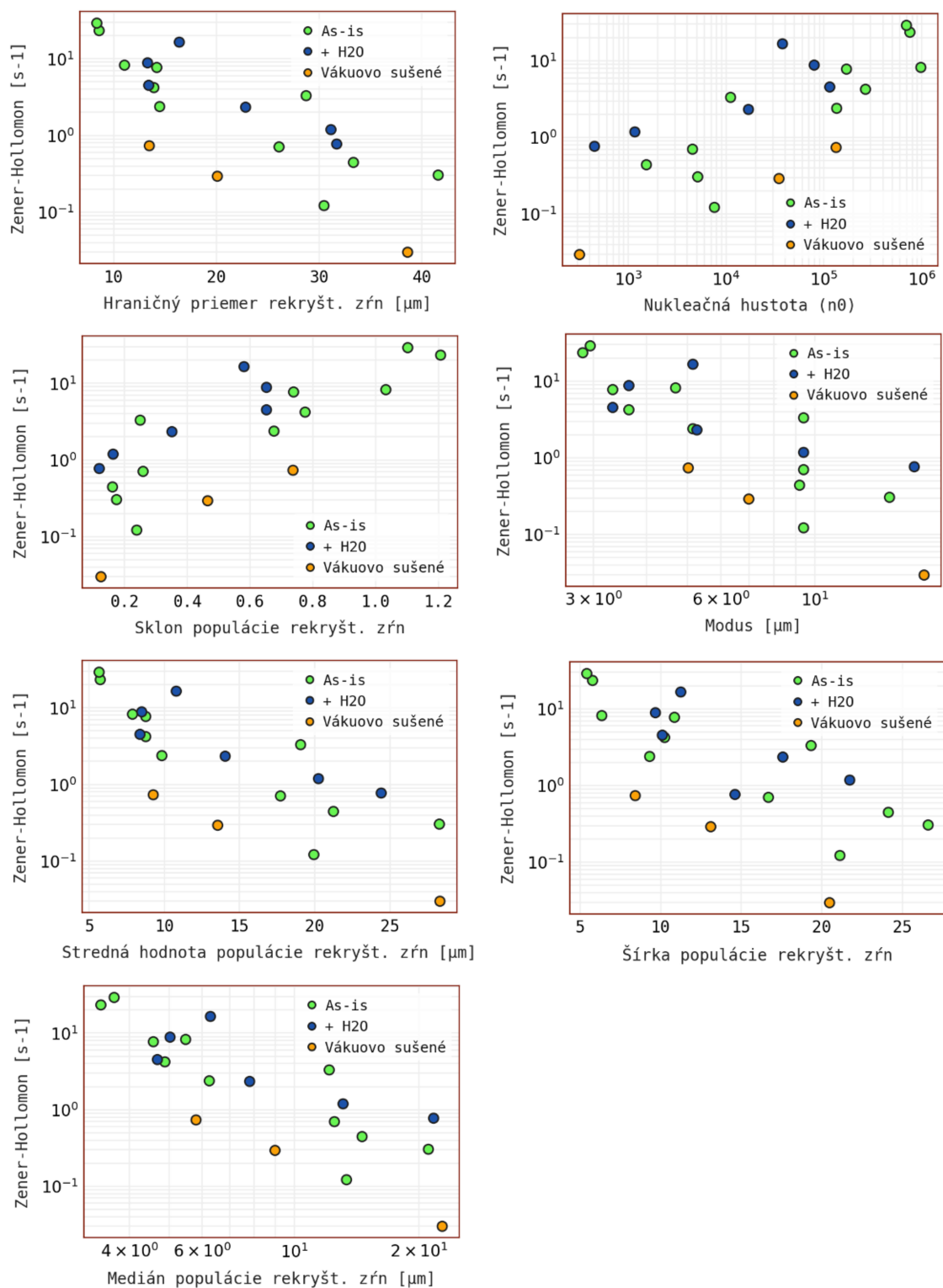
Tab. 5.4b Tabuľka parametrov CSD

Vzorky	n_o	Sklon populácie rekryšt. zŕn	Modus	Stredná hodnota populácie rekryšt. zŕn	Šírka populácie rekryšt. zŕn	Medián populácie rekryšt. zŕn	Šikmosť populácie rekryšt. zŕn
			μm	μm		μm	
As-is							
w-1022	7590.553	0.239	9.379	19.927	21.096	19.927	1.520
w-1024	4521.625	0.259	9.379	17.716	16.675	17.716	1.211
w-1025	1513.617	0.161	9.178	21.239	24.121	21.239	1.091
w-1029	11077.442	0.249	9.379	19.040	19.322	19.040	1.458
w-1030	168251.239	0.737	3.332	8.743	10.822	8.743	2.273
w-1049	750056.913	1.206	2.831	5.705	5.748	5.705	2.757
w-1050	133552.445	0.676	5.146	9.792	9.292	9.792	1.857
w-1051	976851.864	1.032	4.674	7.838	6.327	7.838	2.095
w-1066	5090.329	0.175	14.984	28.280	26.591	28.280	0.997
w-1085	264452.301	0.774	3.630	8.753	10.245	8.753	1.977
w-1119	692149.560	1.101	2.945	5.653	5.416	5.653	1.982
+ H ₂ O							
w-1081	16869.711	0.351	5.252	14.030	17.556	14.030	1.657
w-1082	78949.122	0.651	3.630	8.464	9.667	8.464	1.990
w-1089	113432.700	0.652	3.332	8.367	10.071	8.367	1.853
w-1140	37529.643	0.580	5.146	10.754	11.215	10.754	2.106
w-1142	1163.938	0.164	9.379	20.243	21.728	20.243	1.270
w-1172	449.507	0.120	17.113	24.409	14.592	24.409	0.659
Vákuovo sušené							
w-1141	34566.640	0.465	6.979	13.521	13.084	13.521	1.205
w-1143	316.605	0.125	18.087	28.322	20.472	28.322	0.962
w-1149	133052.610	0.736	5.009	9.217	8.417	9.217	2.559

Obr. 5.6 Grafy CSD parametrov vynesných voči diferenciálnemu napätiu. Bližšie popísané v texte.

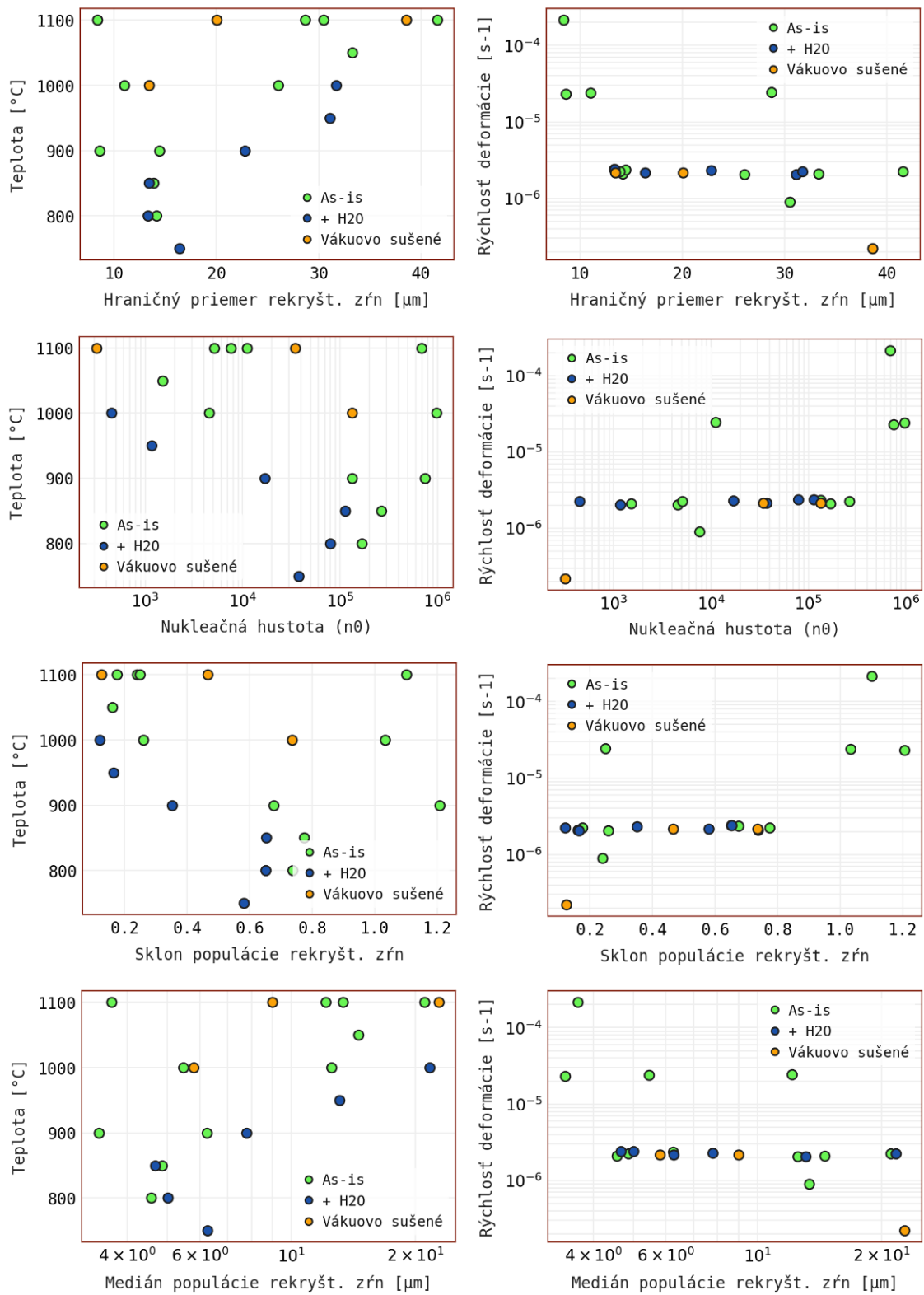


Obr. 5.7 Grafické znázornenie CSD parametrov vs. Zener-Hollomonov parameter, u ktorých je

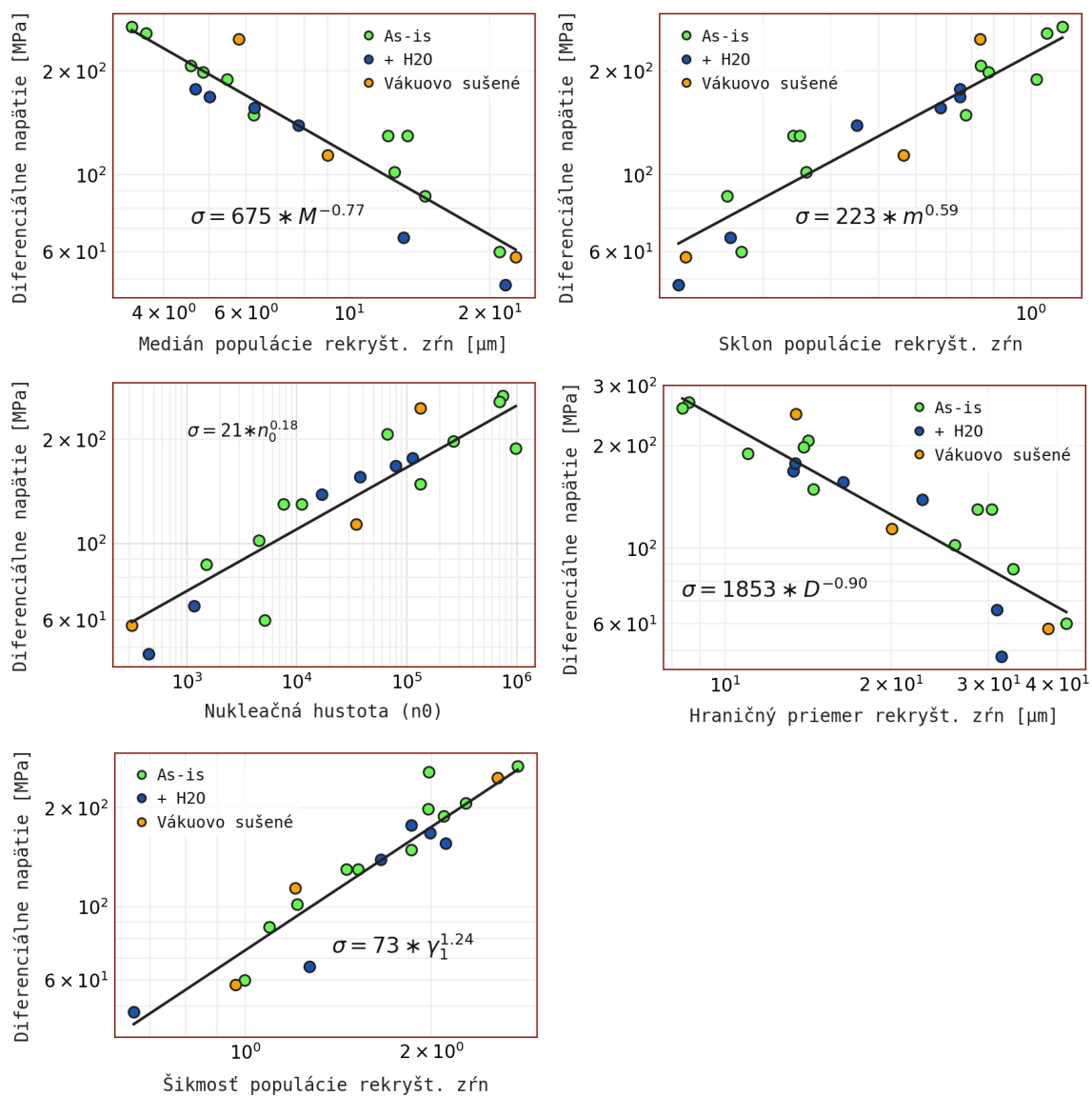


Obr. 5.8 Grafické znázornenie CSD parametrov vs. teplota a rýchlosť deformácie.

Korelácia nie je zreteľná.



Obr. 5.9 Dáta parametrov CSD vs. diferenciálny tlak preložené regresnou línou funkcie $y=a*x^b$ metódou najmenšieho koeficientu determinácie (R^2). Piezometrické vzťahy sú uvedené v grafoch a v texte.



Použitá literatura

- E. Bailey, J., B. Hirsch, P., 1962. The Recrystallization Process in Some Polycrystalline Metals. *Proceedings of The Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 267, 11–30. <https://doi.org/10.1098/rspa.1962.0080>
- Barker, A.J., 1998. *Introduction to Metamorphic Textures and Microstructures*. Psychology Press.
- Berger, A., Herwegh, M., Schwarz, J.-O., Putlitz, B., 2011. Quantitative analysis of crystal/grain sizes and their distributions in 2D and 3D. *Journal of Structural Geology* 33, 1751–1763. <https://doi.org/10.1016/j.jsg.2011.07.002>
- Blenkinsop, T.G., 2007. *Deformation Microstructures and Mechanisms in Minerals and Rocks*. Springer Science & Business Media.
- Bishop, R.R., 1996. Grain boundary migration in experimentally deformed quartz aggregates: The relationship between dynamically recrystallized grain size and steady state flow stress. *Brown University, Providence, RI*, p.36.
- Christie, J.M., Ord, A., Koch, P.S., 1980. Relationship between recrystallized grain size and flow stress in experimentally deformed quartzite. *Trans. Am. Geophys. Union* 61.
- Derby, B., Ashby, M.F., 1987. On dynamic recrystallization. *Scripta Metallurgica* 21, 879–884.
- Derby, B., 1990. Dynamic recrystallization and grain size. In: Barber, D.J., Meredith, P. G. (Eds.), *Deformation Processes in Minerals, Ceramics and Rocks*. Unwin Hyman, London, pp. 354–364.
- Derby, B., 1991. The dependence of grain size on stress during dynamic recrystallization. *Acta Metallurgica and Materialia* 39, 955–962.
- Doherty, R.D., Hughes, D.A., Humphreys, F.J., Jonas, J.J., Jensen, D.J., Kassner, M.E., King, W.E., McNelley, T.R., McQueen, H.J., Rollett, A.D., 1997. Current issues in recrystallization: a review. *Materials Science and Engineering: A* 238, 219–274. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(97\)00424-3](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(97)00424-3)
- Drury, M.R., Urai, J., 1990. Deformation-related recrystallization process. *Tectonophysics* 172, 235–253. [https://doi.org/10.1016/0040-1951\(90\)90033-5](https://doi.org/10.1016/0040-1951(90)90033-5)
- Dunlap, W.J., Hirth, G., Teyssier, C., 1997. Thermomechanical evolution of a ductile duplex. *Tectonics* 16, 983–1000. <https://doi.org/10.1029/97TC00614>
- Eberl, D. d., Srodon, J., 1990. Ostwald ripening of clays and metamorphic minerals. (Cover story). *Science* 248, 474.

- Gleason, G.C., Tullis, J., Heidelbach, F., 1993. The role of dynamic recrystallization in the development of lattice preferred orientations in experimentally deformed quartz aggregates. *Journal of Structural Geology* 15, 1145–1168. [https://doi.org/10.1016/0191-8141\(93\)90161-3](https://doi.org/10.1016/0191-8141(93)90161-3)
- Heilbronner, R.P., Pauli, C., 1993. Integrated spatial and orientation analysis of quartz c-axes by computer-aided microscopy. *Journal of Structural Geology* 15, 369–382. [https://doi.org/10.1016/0191-8141\(93\)90133-U](https://doi.org/10.1016/0191-8141(93)90133-U)
- Hirth, G., Tullis, J., 1992. Dislocation creep regimes in quartz aggregates. *Journal of Structural Geology* 14, 145–159. [https://doi.org/10.1016/0191-8141\(92\)90053-Y](https://doi.org/10.1016/0191-8141(92)90053-Y)
- Hirth, G., Tullis, J., 1994. The brittle-plastic transition in experimentally deformed quartz aggregates. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 99, 11731–11747. <https://doi.org/10.1029/93JB02873>
- Hirth, G., Teyssier, C., Dunlap, J.W., 2001. An evaluation of quartzite flow laws based on comparisons between experimentally and naturally deformed rocks. *International Journal of Earth Sciences* 90, 77–87. <https://doi.org/10.1007/s005310000152>
- Hull, D., Bacon, D.J., 2001. *Introduction to Dislocations*. Butterworth-Heinemann.
- Kidder, S., Hirth, G., Avouac, J.-P., Behr, W., 2016. The influence of stress history on the grain size and microstructure of experimentally deformed quartzite. *Journal of Structural Geology* 83, 194–206. <https://doi.org/10.1016/j.jsg.2015.12.004>
- Marsh, B.D., 1988. Crystal size distribution (CSD) in rocks and the kinetics and dynamics of crystallization. *Contr. Mineral. and Petrol.* 99, 277–291. <https://doi.org/10.1007/BF00375362>
- Marsh, B.D., 1998. On the Interpretation of Crystal Size Distributions in Magmatic Systems. *J Petrology* 39, 553–599. <https://doi.org/10.1093/petroj/39.4.553>
- McNally, P.J., 2013. 3D imaging of crystal defects: Techniques. *Nature* 496, 37–38. <https://doi.org/10.1038/nature12089>
- Passchier, C.W., Trouw, R.A.J., 2005. *Microtectonics*. Springer Science & Business Media.
- Post, A., Tullis, J., 1999. A recrystallized grain size piezometer for experimentally deformed feldspar aggregates. *Tectonophysics* 303, 159–173. [https://doi.org/10.1016/S0040-1951\(98\)00260-1](https://doi.org/10.1016/S0040-1951(98)00260-1)
- Ranalli, G., 1984. Grain size distribution and flow stress in tectonites. *Journal of Structural Geology* 6, 443–447. [https://doi.org/10.1016/0191-8141\(84\)90046-4](https://doi.org/10.1016/0191-8141(84)90046-4)
- Rowe, K.J., Rutter, E.H., 1990. Palaeostress estimation using calcite twinning: experimental calibration and application to nature. *Journal of Structural Geology* 12, 1–17. [https://doi.org/10.1016/0191-8141\(90\)90044-Y](https://doi.org/10.1016/0191-8141(90)90044-Y)
- Shimizu, I., 2008. Theories and applicability of grain size piezometers: The role of dynamic recrystallization mechanisms. *Journal of structural geology* 30, 899–917. <https://doi.org/10.1016/j.jsg.2008.03.004>

- Stipp, M., Stünitz, H., Heilbronner, R., Schmid, S., 2002a. Dynamic recrystallization of quartz: Correlation between natural and experimental conditions. *Geological Society London Special Publications* 200, 171–190. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.2001.200.01.11>
- Stipp, M., Stünitz, H., Heilbronner, R., Schmid, S.M., 2002b. The eastern Tonale fault zone: a ‘natural laboratory’ for crystal plastic deformation of quartz over a temperature range from 250 to 700°C. *Journal of Structural Geology* 24, 1861–1884. [https://doi.org/10.1016/S0191-8141\(02\)00035-4](https://doi.org/10.1016/S0191-8141(02)00035-4)
- Stipp, M., Tullis, J., 2003. The recrystallized grain size piezometer for quartz. *Geophysical Research Letters* 30. <https://doi.org/10.1029/2003GL018444>
- Stipp, M., Tullis, J., Behrens, H., 2006. Effect of water on the dislocation creep microstructure and flow stress of quartz and implications for the recrystallized grain size piezometer. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 111. <https://doi.org/10.1029/2005JB003852>
- Stipp, M., Tullis, J., Scherwath, M., Behrmann, J.H., 2010. A new perspective on paleopiezometry: Dynamically recrystallized grain size distributions indicate mechanism changes. *Geology* 38, 759–762. <https://doi.org/10.1130/G31162.1>
- Tullis, J., Yund, R.A., 1985. Dynamic recrystallization of feldspar: A mechanism for ductile shear zone formation. *Geology* 13, 238–241. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1985\)13<238:DROFAM>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1985)13<238:DROFAM>2.0.CO;2)
- Twiss, R.J., 1977. Theory and applicability of a recrystallized grain size paleopiezometer. *Pure and Applied Geophysics* 115, 227–244.
- Twiss, R.J., 1980. Static theory of size variation with stress for subgrains and dynamically recrystallized grains. In: *Proceedings of Conference IX: Magnitude of Deviatoric Stress in the Earth's Crust and Upper Mantle*, vol. II. United States Geological Survey, California, Menlo Park. 665–681.
- Urai, Janos & D. Means, W & Lister, Gordon, 1986. Dynamic recrystallization of minerals. [10.1029/GM036p0161](https://doi.org/10.1029/GM036p0161).
- Vernon, R.H., 2004. *A Practical Guide to Rock Microstructure*. Cambridge University Press.
- White, S., 1977. Geological significance of recovery and recrystallization processes in quartz. *Tectonophysics* 39, 143–170. [https://doi.org/10.1016/0040-1951\(77\)90093-2](https://doi.org/10.1016/0040-1951(77)90093-2)

Prílohy

Príloha 1

Skript v jazyku R použitý pre tvorbu histogramov CSD

Autor skriptu: Mgr. Václav Špillar, Ph.D.

Komentáre a ukladanie do súboru doplnené autorkou práce

```
Quartz<-function(FileName, TableFileName, NBins)
{
  #nacitanie dat z csv suboru
  d<-read.csv(FileName, dec=".", sep=",")

  #vytvorenie pola velkosti podľa počtu veľkostných tried (binov)
  Sizes<-1:NBins
  Sizes<-(1.2^Sizes-1)/(1.2-1)
  Sizes<-c(0, Sizes)
  Sizes<-Sizes*150/max(Sizes)
  Sizes<-c(Sizes,1500)

  #vytvorenie histogramu a poli veľkosti zrn a populacnej hustoty
  pxsize<-d[,7]/d[,5]
  pxsize<-mean(pxsize)
  Area<-sum(d[,3])
  Area<-Area*pxsize*pxsize/1e6
  NGrains<-length(d[,3])
  h<-hist(d[,8], plot=F, breaks=Sizes)
  Normal<-NGrains/Area
  PopulDens<-h$density*Normal
  Sizes<-h$mids

  #zobrazit si histogram pre testovanie vhodného počtu veľkostných tried
  #dev.new()
  #plot(Sizes, PopulDens, log="y", xlim=c(0,150), type="b")

  #plocha rekrystalizovaných zrn v %
  d[,12]<-seq(1:length(d[,1]))
  rec<-d[d[,11]=="Recrystallized grains",12]
  AreaPorphyroclasts<-sum(d[1:(rec-1),3])
  AreaRecrystallized<-sum(d[rec:length(d[,1]),3])
  FractionRecrystal<-AreaRecrystallized/(AreaRecrystallized+AreaPorphyroclasts)*100

  #vytvoriť pole veľkosti a populacnej hustoty, s percentom rekryst. plochy
  res<-cbind(Sizes, PopulDens)
  res<-rbind(res, c(NA,FractionRecrystal))
}
```

```

#ulozit do suboru s nazvom vzorku
SampleNumber=unlist(strsplit(FileName, split=".", fixed=TRUE))[1]
label = paste(SampleNumber, NBins, sep="/")
#ulozit vo forme tabulky s vysledkami do stlpcov
write.table(label,file=TableFileName,sep="\t",append = T)
write.table(res,file=TableFileName, sep="\t", col.names = T, row.names = F, append = T)

#vypisat vysledok
return(res)
}

```

Popis:

Po spustení programu R v konzole nastavíme priečinok, z ktorého sa spustí skript

```

setwd("~/MyFolder/")
source("R-Quartz.txt")

```

alebo len priamo určíme source

```

source("~/MyFolder/R-Quartz.txt")

```

potom spustíme funkciu Quartz(), ktorá vyžaduje 3 parametre: *zdrojový csv súbor, cieľový súbor ľubovoľného formátu, počet veľkostných tried.*

```

Quartz("file.csv", "file2.ods", 20)

```

Zdrojový csv súbor musí spĺňať tieto parametre:

- mať 11 stĺpcov oddelených čiarkou, desatinné miesto oddeľuje bodka
- používajú sa stĺpce 1, 3, 5, 7, 8 a 11
- stĺpec 1 - Plocha v px (Area [px])
- stĺpec 3 - Opravená plocha v px (Corrected Area [px])
- stĺpec 5 - Ekvivalentný sférický polomer v px (Equi. Radius [px])
- stĺpec 7 - Ekvivalentný sférický polomer v μm (Equi. Radius [μm])
- stĺpec 8 - Ekvivalentný sférický priemer v μm (Diameter [μm])
- stĺpec 11 - reťazec (string) "Recrystallized grains" (Od tohoto riadku sú známa považované za rekryštalizované)

Výstupom je pole párovaných hodnôt veľkostí zŕn a populačnej hustoty.

Príloha 2

Skript v jazyku Python (3.6.0) pre tvorbu grafov korelácie CSD parametrov voči deformačným podmienkám a vyjadrenie piezometrických rovníc

Autor skriptu: autorka tejto práce

```
import matplotlib.pyplot as plt
import pandas as pd
import numpy as np
from scipy.optimize import curve_fit

#csv so vstupnými datami
qtz = pd.read_csv('quartz.csv')

#farby
asisC = '#68f453'
h2oC = '#1b52aa'
vsC = '#FAA108'
mEdgeC= '#212121'

#definicia grafu
def grainPlot(xdata,
              ydata,
              xlabel,
              ylabel,
              xscale= 'linear',
              yscale= 'linear',
              xdata2= None,
              **kwargs):
    plt.plot(xdata[0:11],ydata[0:11],'o',color=asisC, label='As-is',markeredgecolor=mEdgeC)
    plt.plot(xdata[14:20],ydata[14:20],'o',color=h2oC, label='+ H2O',markeredgecolor=mEdgeC)
    plt.plot(xdata[11:14],ydata[11:14],'o',color=vsC, label='Vákuovo sušené',markeredgecolor=mEdgeC)
    #prípadne zobrazit druhy set x-dat vs. rovnaky y-parameter (deformacne podmienky)
    if xdata2 is not None:
        plt.plot(xdata2[0:11],ydata[0:11],'v',color='g', label="", markeredgecolor=mEdgeC)
        plt.plot(xdata2[14:20],ydata[14:20],'v',color='b', label="", markeredgecolor=mEdgeC)
        plt.plot(xdata2[11:14],ydata[11:14],'v',color='r', label="", markeredgecolor=mEdgeC)
    plt.legend()
    #prípadne zobrazit rovniciu v grafe
    if 'kwargs' in kwargs:
        kwargs=kwargs['kwargs']
        if 'rovnica' in kwargs:
            plt.plot(np.linspace(np.amin(xdata), np.amax(xdata),100), kwargs['piezoLine'], '-',
                    color=mEdgeC)
            plt.text(np.amax(xdata)/5, np.amin(ydata)*1.5, kwargs['rovnica'], fontsize=12)
```

```

plt.xlabel(xlabel)
plt.ylabel(ylabel)
plt.xscale(xscale)
plt.yscale(yscale)
plt.grid(b=1,which='both',axis='both',color='#efefef')
plt.show()

#grafy
xlabel={'priesecnik': 'Hraničný priemer rekryšt. zrn [μm]',
        'median_pop': 'Medián populácie rekryšt. zrn [μm]',
        'sklon_pop': 'Sklon populácie rekryšt. zrn',
        'n0': 'Nukleačná hustota (n0)',
        'sirka_pop': 'Šírka populácie rekryšt. zrn',
        'modus': 'Modus [μm]',
        'skewness_pop': 'Šikmosť populácie rekryšt. zrn'}

ylabel={'napatie': 'Diferenciálne napätie [MPa]',
        'ZH': 'Zener-Hollomon [s-1]',
        #'teplota': 'Teplota [°C]',
        #'strain_mean': 'Rýchlosť deformácie [s-1]'
        }

#zobrazí grafy
for y in ylabel:
    for x in xlabel:
        xscaleVal='linear'
        if x=='n0' or x=='modus' or x=='median_pop':
            xscaleVal='log'

        yscaleVal='linear'
        if y=='ZH' or y=='strain_mean':
            yscaleVal='log'

        grainPlot(qtz[x],
                  qtz[y],
                  xlabel[x],
                  ylabel[y],
                  xscale=xscaleVal,
                  yscale=yscaleVal,
                  )

#piezometricke vzťahy

#fitovanie funkcie  $y=a*x^b$ 
def piezo_fitY(x,a,b):
    return (10**a)*(x**b)

```



```

#fitovanie  $x=a*y^b$ 
def piezo_fitX(x,a,b):
    return (10**a/x)**(1/b)

#zobrazí rovnicu piezometrického vzťahu a vráti data k zobrazeniu v grafe. Graf sa zobrazí funkciou
grainPlot()

def piezoCalc(f,xdata, ydata, yerror, x_symbol, y_symbol):
    popt, pcov = curve_fit(f, xdata, ydata, sigma=yerror, maxfev=10000)
    piezoLine = f(np.linspace(np.amin(xdata),np.amax(xdata),100), *popt)
    rovnicaY= '%s = 10^{%.2f} * %s^{%.2f}' % (y_symbol, popt[0], x_symbol, popt[1])
    rovnicaGraf = 'R$ %s = %d \last %s^{%.2f}$' % (y_symbol, 10**popt[0], x_symbol, popt[1])
    #rovnicaX= '%s = %d * %s^{%.2f}' % (x_symbol, popt[0], y_symbol, popt[1])
    residuals = ydata-f(xdata, *popt)
    ss_res = np.sum(residuals ** 2)
    ss_tot = np.sum((ydata-np.mean(ydata)) ** 2)
    r_squared = 1 - (ss_res / ss_tot)
    perr = np.sqrt(np.diag(pcov))
    print(rovnicaY)
    print("R2: %.4f \nst.err: %s" % (r_squared, perr))
    return {'rovnica': rovnicaGraf, 'piezoLine': piezoLine}

x_symbol={'median_pop': 'M',
          'sklon_pop' : 'm',
          'priesečník' : 'D',
          'n0' : 'n_0',
          'sirka_pop' : 'sirka',
          'modus' : 'modus',
          'str_hodnota_pop': 'S',
          'skewness_pop': 'y_1' }

for x in xlabel:
    piezoParam = piezoCalc(
        piezo_fitY,
        qtz[x],
        qtz.napatie,
        qtz.error,
        x_symbol=x_symbol[x],
        y_symbol='sigma')

    grainPlot(qtz[x],
              qtz.napatie,
              xlabel[x],
              ylabel['napatie'],
              xscale= 'log',
              yscale= 'log',
              kwargs=piezoParam)

```